

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/065913 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 45/16**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014562

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2004 (22.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 61 230.0 24. Dezember 2003 (24.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TICONA GMBH** [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIEGLER, Ursula**
[DE/DE]; Henry-Moisand-Str. 40, 55130 Mainz (DE).
REIL, Frank [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 74, 64342
Seeheim-Jugenheim (DE). **KURZ, Klaus** [DE/DE];
Rudolf-Breitscheid-Str. 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **TICONA GMBH**; Intellectual
Property EU, R 300, Professor-Staudinger-Strasse, 65451
Kelsterbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE BODIES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERBUNDKÖRPER, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to composite bodies containing polyacetal and at least one thermoplastic polyamide elastomer formed by a polyacetal moulded part which is partially or fully coated with the thermoplastic polyamide elastomer or on which one or several moulded parts are directly formed from the thermoplastic polyamide elastomer. The composite bodies are characterized in that the polyacetal and the thermoplastic polyamide elastomer are bonded to each other by adhesively or cohesively spraying the polyamide elastomer onto the polyacetal moulded part and also in that the composite resistance at a tractive stress between the polyacetal and the thermoplastic polyamide elastomer is at least 0.5 N/mm². The composite bodies can be used as linking elements, functional parts with integrated sealing and damping properties and non-slip, handle-friendly elements.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Verbundkörper enthaltend Polyacetat und mindestens ein thermoplastisches Polyester-Elastomere gebildet durch ein Polyacetat-Formteil, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren direkt angeformt sind. Die Verbundkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetat und das thermoplastische Polyester-Elastomere adhäsiv durch Spritzen des thermoplastischen Polyester-Elastomeren auf das Polyacetat-Formteil miteinander verbunden sind und dass die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetat und dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren mindestens 0,5 N/mm² beträgt. Die Verbundkörper lassen sich als Verbindungselemente, als Funktionsteile mit integrierten Dicht- und/oder Dämpfungseigenschaften sowie als rutschfeste und grifffreundliche Elemente einsetzen.

WO 2005/065913 A1

Beschreibung

Verbundkörper, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbundkörper aus einer Kombination des technischen Werkstoffs Polyoxymethylen mit direkt angeformten Funktionselementen aus einem oder mehreren thermoplastischen Polyester-Elastomeren (TPE-E), deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Der technische Werkstoff Polyacetal, d.h. Polyoxymethylen (nachstehend aus als POM oder Polyacetal bezeichnet), hat ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und ist darüber hinaus im allgemeinen auch widerstandsfähig gegen alle üblichen Lösemittel und Kraftstoffe. Formteile aus Polyoxymethylen werden daher u.a. im Automobilbau, insbesondere auch in kraftstoffführenden Systemen eingesetzt.

Aufgrund der guten Festigkeit und Härte verbunden mit einer ausgezeichneten Rückstellelastizität finden Formteile aus Polyacetal in allen Bereichen des täglichen Lebens sehr häufig Anwendung für Schnapp-Verbindungen, insbesondere Clips.

Die ausgezeichneten Gleit-Reib-Eigenschaften begründen den Einsatz von Polyoxymethylen für viele bewegliche Teile, z.B. Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder oder Verstellhebel. Aufgrund der sehr guten mechanischen Beständigkeit und Resistenz gegen Chemikalien werden auch Gehäuse und Tastaturen aus Polyoxymethylen hergestellt.

POM weist aber bei Raumtemperatur einen niedrigen mechanischen Dämpfungsfaktor auf, was in einigen Anwendungsfällen den Einsatz von weichen Dämpfungselementen erforderlich macht. Beim Einbau von Formteilen aus Polyoxymethylen ist zudem oftmals an Verbindungsstellen eine Abdichtung erforderlich. Die hohe Oberflächenhärte von Formteilen aus POM und der niedrige Gleitreibungskoeffizient von POM können zu einem Verrutschen von aufliegenden

Gegenständen führen und die Bedienungssicherheit beispielsweise von Schaltelementen und Bedienungselementen aus POM, einschränken.

Es werden andererseits auch immer öfter Kombinationen aus harten und weichen Werkstoffen eingesetzt, um die besonderen Eigenschaften dieser Werkstoffe miteinander zu kombinieren. Der harte Werkstoff soll dabei die Festigkeit der Bauteile bewirken, der weiche Werkstoff übernimmt aufgrund seiner elastischen Eigenschaften Funktionen zur Dichtung oder Vibrations- und Geräuschkämpfung oder bewirkt eine Veränderung der Oberflächenhaptik.

Wichtig bei diesen Anwendungen ist eine ausreichende Haftung zwischen der harten und weichen Komponente.

Bislang werden entweder Dichtungen und Dämpfungselemente separat bereitgestellt und üblicherweise in einem zusätzlichen Arbeitsschritt mechanisch verankert oder verklebt, was zusätzliche Arbeit und teilweise erhebliche Zusatzkosten verursacht. Eine neuere und wirtschaftlichere Methode ist der Mehrkomponentenspritzguss. Hierbei wird z.B. eine zweite Komponente auf eine vorgeformte erste Komponente aufgespritzt. Die erreichbare Haftung zwischen den beiden Komponenten ist für dieses Verfahren von großer Bedeutung. Im Mehrkomponentenspritzguss kann diese Haftung zwar in formschlüssigen Verbindungen durch Anbringen von Hinterschnitten oft noch verbessert werden. Jedoch ist eine gute Grundhaftung durch chemische Affinität zwischen den ausgewählten Komponenten oft Voraussetzung für deren Einsatz.

Allgemein bekannt sind z.B. nach dem Mehrkomponentenspritzguss hergestellte Kombinationen aus Polypropylen (PP) und Polyolefinelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren, Polybutylenterephthalat (PBT) mit Polyesterelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren. Auch Polyamide zeigen Haftung zu sehr vielen Weichkomponenten.

Thermoplastische Elastomere sollen mit Thermoplasten im Overmoulding-verfahren grundsätzlich kombinierbar sein, wobei z.B. Polyurethan-Elastomere (TPE-U) eine

Haftung an POM aufweisen (Kunststoffe 84 (1994) S. 709 und Kunststoffe 86, (1996), S. 319). Für die Kombination POM mit TPE-E (Polyester-Elastomer) geben diese Schriften keine Haftung an. Gemäß diesen Übersichtsartikeln ist also bislang keine haftende Verbindung aus POM und TPE-E bekannt.

In der EP-A-818,294 werden Achsen oder Rollkörper mit speziellem Design beschrieben, welche Kombinationen von Verbunden aus einem ersten und zweiten thermoplastischen Material umfassen. Als mögliche Materialien sind unter anderem POM und thermoplastische Elastomere auf der Basis von Polyether-Block-Estern aufgezählt. Die Herstellung der Verbunde kann durch adhäsiven, kohäsiven oder mechanischen Verbund erfolgen. Konkrete Beispiele für einen adhäsiven oder kohäsiven Verbund POM/TPE-E sind nicht aufgeführt. Aufgrund der problematischen Herstellung derartiger Verbunde muss in Anbetracht des Fehlens von konkreten Beispielen davon ausgegangen werden, dass diese Schrift keine adhäsiven bzw kohäsiven POM/TPE-E Verbunde offenbart.

Aus EP-A-816,043 sind Materialkombinationen aus harten thermoplastischen Kunststoffen, wie POM, und weichen thermoplastischen Kunststoffen bekannt. Dieses Dokument gibt keinen Hinweis auf eine haftende Verbindung zwischen POM und thermoplastischen Polyester-Elastomeren.

Die WO-A-99/16,605 beschreibt Materialkombinationen POM / thermoplastisches Polyurethan-Elastomer. Thermoplastische Polyester-Elastomere sind ebenfalls nicht erwähnt.

Aus der US-A-6,082,780 sind mit Thermoplast oder Elastomer umspritzte Rohre bekannt. Es werden unterschiedlichste Polymere für das Rohr bzw. für die Umhüllung offenbart. Als Material für das Rohr und/oder die Hülle sind unter anderem auch POM und thermoplastische Polyester-Elastomere aufgezählt. Neben einer Reihe von Polymerkombinationen, für die haftende Verbunde zwischen den Materialien möglich sind offenbart dieses Dokument zahlreiche Kombinationen, die nicht zur Haftung führen. Aufgrund der problematischen Herstellung von Verbunden zwischen POM und thermoplastischen Elastomeren muss in Anbetracht des Fehlens

von konkreten Beispielen davon ausgegangen werden, dass diese Schrift keine haftenden Verbunde POM/TPE-E offenbart.

In der WO 99/30,913 werden drehbewegliche Kunststoffrollen beschrieben. In diesem Dokument werden thermoplastische Polyester-Elastomere nicht aber deren Kombinationen mit Polyoxymethylen offenbart.

Die DE-A-4,109,936 beschreibt innere Türgriffe. In diesem Dokument werden unter anderem Polyoxymethylen als „Hart-Kunststoff“ und unter anderem thermoplastische Polyester-Elastomere als „Weich-Kunststoff“ erwähnt. Die Kombination von Polyoxymethylen mit Polyester-Elastomeren sowie deren adhäsive oder cohäsive Verbindung lässt sich dieser Schrift nicht entnehmen, da weitere Elastomertypen aufgeführt sind, die keine haftende Verbindung mit den aufgezählten „Hart-Kunststoffen“ eingehen.

Im Stand der Technik werden Kombinationen von unterschiedlichsten Hart- und Weichkomponenten beschrieben (vergl. WO 01/16232 A1, DE 100 17 486 A1, JP 08/065,785 und DE 41 09 936). In diesen Dokumenten sind zwar Polyacetal und Polyester-Elastomer jeweils in der Aufzählung einer Vielzahl von möglichen harten bzw. weichen Komponenten aufgeführt. Bei einer willkürlichen Kombination der jeweils aufgezählten harten und weichen Komponenten wird in der Regel ohne besondere verfahrenstechnische Maßnahmen bzw. in manchen Fällen überhaupt keine haftende Verbindung zwischen Hart- und Weichkomponente erzielt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus Polyester- Elastomeren nach dem Mehrkomponentenspritzguß bereitzustellen, die sich durch hohe Verbundfestigkeiten auszeichnen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in dem Bereitstellen eines Verfahrens, mit dem Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus Polyester-Elastomeren hergestellt werden können, die hohe Verbundfestigkeiten aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verbundkörper enthaltend Polyacetal und mindestens ein thermoplastisches Polyester-Elastomeres gebildet durch ein Polyacetal-Formteil, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren direkt angeformt sind, wobei das Polyacetal und das thermoplastische Polyester-Elastomere durch Aufspritzen des thermoplastischen Polyester-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil adhäsiv oder cohäsiv miteinander verbunden sind und die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt.

Die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen Polyacetal und thermoplastischem Polyester-Elastomer, die im erfindungsgemäßen Verbundkörper vorliegt bzw. die durch das Verfahren gemäß der Erfindung erzielt wird, beträgt mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$, vorzugsweise mindestens $1,0 \text{ N/mm}^2$. Dadurch wird eine einwandfreie Handhabung gewährleistet. Für Funktionsteile ist eine höhere Haftung - je nach Beanspruchung - anzustreben.

Als Polyacetal, das bei dem erfindungsgemäßen Verbundkörper Verwendung findet, kann ein beliebiges Polyacetal eingesetzt werden, und zwar aus der Gruppe der bekannten Polyoxymethylene, wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 Mol %, vorzugsweise mindestens 90 Mol %, Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung.

Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Äthern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Als Comonomere können i) cyclische Äther mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, ii) von Trioxan verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und iii) lineare Polyacetale, jeweils in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%, eingesetzt werden.

Die eingesetzten Polyacetal-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MFR-Wert 190/2,16) von 0,5 bis 75 g/10 min (ISO 1133). Es können auch modifizierte POM-Typen eingesetzt werden, die zum Beispiel Schlagzähmodifikatoren, Verstärkungstoffe, wie Glasfasern, oder andere Additive enthalten.

Zu diesen modifizierten POM Typen zählen beispielsweise Blends aus POM mit TPE-U (Thermoplastisches Polyurethan-Elastomer), mit MBS (Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-core-shell-Elastomer), mit Methylmethacrylat/Acrylat-core-shell-Elastomer, mit PC (Polycarbonat), mit SAN (Styrol/Acrylnitril-Copolymer) oder mit ASA (Acrylat/Styrol/Acrylnitril Copolymer-Compound).

Als thermoplastische Polyester-Elastomere werden Multiblockcopolymere eingesetzt, die aus steifen Polyestersegmenten und flexiblen langkettigen Polyether- oder Polyestersegmenten aufgebaut sind.

TPE-E sind an sich bekannt. Beispiele dafür sind beschrieben in Handbook of Thermoplastic Polyesters, Vol. 1, S. 581-3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002).

Bevorzugte thermoplastische Polyester-Elastomere sind Copolyester enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II, welche durch Esterbindungen miteinander verknüpft sind



worin G ein zweiwertiger Rest eines langkettigen Glykols nach dem Entfernen der Hydroxylgruppen ist,

D ein zweiwertiger Rest eines aliphatischen Glykols mit einem Molekulargewicht von weniger als 250 nach dem Entfernen der Hydroxylgruppen bedeutet,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure nach dem Entfernen der Carboxylgruppen bedeuten, mit der Massgabe, dass wenigstens 70 Mol % der Reste R^2 zweiwertige aromatische Reste sind, dass 15 bis 95 Gew.%, bezogen auf den Copolyester, wiederkehrende Struktureinheiten der Formel II sind.

Die bevorzugten thermoplastischen Copolyester-Elastomere bestehen im wesentlichen aus den vorstehend beschriebenen wiederkehrenden langkettigen Estereinheiten der Formel I und aus den wiederkehrenden kurzkettigen Estereinheiten der Formel II.

Der Begriff „langkettige Estereinheiten“ beschreibt ein Reaktionsprodukt eines langkettigen Glykols mit einer Dicarbonsäure. Geeignete langkettige Glykole zur Herstellung der Copolyester weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 4.000 auf und zeigen einen Schmelzpunkt (DSC) unterhalb von 55°C.

Bevorzugte langkettige Glykole zur Herstellung dieser Copolyester-Elastomeren sind Poly(alkylenoxid)-glykole, worin der Alkylenteil zwei bis acht Kohlenstoffatome aufweist, beispielsweise Poly(ethylenoxid)-glykol, Poly(1,2- und 1,3-propylenoxid)-glykol, Poly(tetramethylenoxid)-glykol, Poly(pentamethylenoxid)-glykol, Poly(octamethylenoxid)-glykol und Poly(1,2-butylenoxid)-glykol; statistische oder Block-Copolymere von Ethylenoxid mit 1,2-Propylenoxid; sowie Polyformale erhältlich durch Umsetzung von Formaldehyd mit Glykolen, wie Pentamethylenglykol, oder von Gemischen von Glykolen, wie von Gemischen aus Tetramethylenglykol und Pentamethylenglykol. Weitere bevorzugte langkettige Glykole sind aliphatische Polyester, wie z.B. Polybutylenadipat, Polybutylensuccinat oder Polycaprolacton. Weitere geeignete langkettige polymere Glykole leiten sich von Polybutadien-Glykolen oder von Polyisopren-Glykolen ab, sowie von

Copolymeren aus diesen Einheiten und den entsprechenden hydrierten Derivaten dieser Glykole.

Besonders bevorzugt eingesetzte langkettige Glykole sind Poly(tetramethylen-oxid)-glykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 600 bis 2.000 und mit Ethylenoxid verkapptes Poly(propylenoxid)glykol mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1.500 bis 2.800 und enthaltend 15 bis 35 % Ethylenoxid.

Die kurzkettigen Estereinheiten sind Reaktionsprodukte von Diolen niedrigen Molekulargewichts mit einer Dicarbonsäure oder einem Gemisch von Dicarbonsäuren.

Wenigstens 70 Mol % der kurzkettigen Estereinheiten weisen von aromatischen Dicarbonsäuren, wie Isophthalsäure oder insbesondere Terephthalsäure, abgeleitete Reste R^2 auf.

Dirole niedrigen Molekulargewichts zur Umsetzung zu kurzkettigen Estereinheiten sind aliphatische Dirole mit Molekulargewichten von weniger als 250. Der Begriff „aliphatische Dirole“ umfasst auch cycloaliphatische Dirole.

Vorzugsweise werden Dirole mit zwei bis fünfzehn Kohlenstoffatomen eingesetzt. Beispiele für bevorzugte Dirole sind Ethylen-, Propylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen-, Hexamethylen- und Decamethylenglykol, Dihydroxycyclohexan, Cyclohexandimethanol und deren Gemische.

Anstelle der Dirole können deren esterbildende Derivate eingesetzt werden, wie Ethylenoxid oder Ethylencarbonat.

Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der beschriebenen langkettigen und kurzkettigen Estereinheiten eingesetzt werden können sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren von niedrigem Molekulargewicht, das üblicherweise unterhalb von 300 liegt.

Der Begriff „Dicarbonsäuren“ umfasst auch deren polyesterbildenden Derivate, beispielsweise Dicarbonsäurehalogenide, -ester oder -anhydride.

Unter „aliphatischen Dicarbonsäuren“ sind im Sinne dieser Erfindung Carbonsäuren zu verstehen, die zwei Carboxylgruppen aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffes gebunden sind. Neben ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, werden insbesondere gesättigte Dicarbonsäuren verwendet.

Unter „aromatischen Dicarbonsäuren“ sind im Sinne dieser Erfindung Carbonsäuren zu verstehen, die zwei Carboxylgruppen aufweisen, welche an unterschiedliche Kohlenstoffatome eines Benzolringes gebunden sind, der Teil eines Ringsystems sein kann. Die Carboxylgruppen können auch an Kohlenstoffatome unterschiedlicher Ringe gebunden sein. Mehrere Ringe können aneinander annelliert sein oder durch Brückengruppen, wie direkte C-C-Bindung, -O-, -CH₂- oder -SO₂- miteinander verknüpft sein.

Beispiele für aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester-Elastomeren eingesetzt werden können sind Sebazinsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Azelainsäure, Diethyldicarbonsäure, 2-Ethylsuberinsäure, 2,2,3,3-Tetramethylbernsteinsäure, Cyclopentandicarbonsäure, Decahydro-1,5-naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Bicyclohexyldicarbonsäure, Decahydro-2,6-naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexan-carbonsäure), 3,4-Furandicarbonsäure und 1,1-Cyclobutandicarbonsäure.

Bevorzugte aliphatische Carbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren und Adipinsäure.

Diese aliphatischen Dicarbonsäuren werden vorzugsweise zusammen mit Isophthalsäure und ganz besonders bevorzugt zusammen mit Terephthalsäure eingesetzt.

Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester-Elastomeren eingesetzt werden können sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dibenzosäure, substituierte Dicarboxyverbindungen mit zwei Benzolkernen, wie z.B. Bis-(p-carboxylphenyl)-methan, p-Oxy-(p-carboxylphenyl)-benzoesäure, Ethylen-bis-(p-oxybenzoesäure), 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Phenanthrendicarbonsäure, Anthracen-dicarbonsäure, 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure, und deren C₁₋₁₂-alkylsubstituierte oder anderweitig substituierte Derivate, wie z.B. Halogen-, Alkoxy- und Aryl-substituierte Derivate. Es können auch Hydroxycarbonsäuren, wie p-(β-Hydroxyethoxy)-benzoesäure eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure verwendet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester-Elastomere weisen in ihren kurzkettigen Estereinheiten vorzugsweise mindestens 70 Mol % wiederkehrende Struktureinheiten auf, die sich von Ethylenterephthalateinheiten und/oder von 1,4-Butylenterephthalateinheiten ableiten.

Ganz besonders bevorzugt eingesetzte Polyester-Elastomere sind Polyetherester basierend auf Polybutylenterephthalat als steifes Segment und Polytetramethylenoxid als flexibles Segment.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester-Elastomeren weisen bevorzugt einen Härte-Bereich von etwa Shore A 65 bis etwa Shore D 75 auf. Die Härte ist dabei auch ein Maß für den Anteil der steifen Polyestersegmente zu den flexiblen langkettigen Polyestersegmenten.

Der Schmelzindex der Polyester-Elastomeren wird abhängig vom Aufschmelzverhalten der steifen Polyestersegmente bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Er ist auch ein Maß für den Additionsgrad (Molmasse der Gesamtketten).

In dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacetal und/oder Polyester-Elastomer können übliche Zusatzstoffe enthalten sein, wie Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Entformungsmittel, Gleitmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Pigmente, Ruß, Licht- und Flammenschutzmittel, Antistatika, Weichmacher oder optische Aufheller. Die Zusatzstoffe liegen in üblichen Mengen vor.

Die Erfindung betrifft daher einen Verbundkörper aus Polyacetal und mindestens einem Polyester-Elastomeren, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, wobei erst ein Formteil aus Polyacetal geformt wird, an das anschließend eine Beschichtung oder mindestens ein Formteil aus dem Polyester-Elastomeren angespritzt wird wobei das Polyacetal cohäsiv oder adhesiv mit dem Polyester-Elastomeren verbunden wird.

Der erfindungsgemäße Verbundkörper wird dabei durch ein Polyacetal-Formteil gebildet, das teilweise oder vollständig mit dem Polyester-Elastomeren beschichtet wurde oder an das ein oder mehrere Formteile, auch Funktionsteile genannt, aus dem Polyester-Elastomeren direkt angeformt wurden. Es kann sich dabei beispielsweise um ein flächiges Polyacetal-Formteil handeln, das auf einer Seite eine Schicht aus Polyester-Elastomeren trägt. Beispiele hierfür sind rutschfeste Unterlagen, Griffmulden, Bedien- und Schaltelemente, mit Dichtungen oder Dämpfungselementen versehene Funktionsteile sowie Innen- und Außenverkleidungen von Zweirädern, Kraft-, Luft-, Schienen- und Wasserfahrzeugen, die durch das Polyacetal die erforderliche Formstabilität und durch die Polyester-Elastomeren-Schicht die gewünschte Reibungseigenschaft, Dichtfunktion, Haptik oder Optik erhalten.

Der Verbundkörper kann aber auch aus einem oder mehreren Polyacetal-Formteilen beliebiger Gestalt bestehen, woran ein oder mehrere Formteile beliebiger Gestalt aus dem Polyester-Elastomeren direkt angeformt wurden. Der Ausdruck "direkt angeformt" soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verstanden werden, dass die Funktionselemente direkt auf das Formteil aus Polyacetal, mit dem sie einen

haftfesten Verbund eingehen sollen in einem Mehrkomponentenspritzgussverfahren aufgespritzt werden.

Durch die Verwendung der Polyester-Elastomeren können beispielsweise Dicht- oder Dämpfungselemente aus dem Elastomeren direkt an Formteile aus Polyacetal angeformt werden, ohne dass weitere Montageschritte erforderlich werden.

Durch den Wegfall der bisher benötigten Verarbeitungsschritte zur Montage von Funktionselementen ist eine erhebliche Kosteneinsparung bei der Produktion der erfindungsgemäßen Verbundkörper zu erzielen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundkörpers erfolgt nach dem allgemein bekannten Mehrkomponentenspritzgussverfahren, wobei zunächst das Polyacetal im Spritzgusswerkzeug geformt, d.h. vorgespitzt wird und anschließend eine Beschichtung oder ein Formteil aus dem Polyester-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil gespritzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des zuvor genannten Verbundkörpers, wobei mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein weiteres Formteil aus Polyester-Elastomer durch Mehrkomponentenspritzguss-verfahren aneinander angeformt werden, indem das Polyester-Elastomer auf das Polyacetal-Formteil gespritzt wird.

Bei der Fertigung des Formteils liegt die Massetemperatur dabei im üblichen Bereich, d.h. für die oben beschriebenen Polyacetale im Bereich von etwa 180 bis 240°C, vorzugsweise bei 190 bis 230°C. Das Werkzeug selbst wird vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert. Für die Form-Präzision und Dimensionsstabilität des harten Bauteilkörpers aus dem teilkristallinen Werkstoff Polyacetal ist eine Werkzeugtemperatur im oberen Temperaturbereich vorteilhaft.

Sobald die Kavität im Werkzeug vollständig gefüllt und der Nachdruck nicht weiter wirksam ist (Siegelpunkt), kann das Polyacetal-Formteil fertig ausgekühlt und als erster Teil des Verbundkörpers (Vorspritzling) entformt werden. In einem zweiten,

nachgeschalteten separaten Spritzgießschritt wird dann z.B. dieser Vorspritzling in ein anderes Werkzeug mit einer ausgesparten Kavität eingelegt bzw. umgesetzt und das Material mit der geringeren Härte, d.h. das Polyester-Elastomer, in das Werkzeug eingespritzt und dabei auf das Polyacetal-Formteil aufgespritzt. Dieses Verfahren ist als Einlege- oder Umsetzverfahren bekannt. Für die nachfolgend erreichbare Haftung ist es besonders vorteilhaft, wenn das vorgespitzte Polyacetal-Formteil auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis knapp unter den Schmelzpunkt vorgewärmt wird. Damit wird ein Anschmelzen der Oberfläche durch das aufgespritzte Polyester-Elastomer und dessen Eindringen in die Grenzschicht erleichtert.

Das vorgespitzte Polyacetal-Formteil kann aber auch nur teilentformt werden und zusammen mit einem Teil des ursprünglichen Werkzeugs (z.B. der Angußplatte, der Ausstoßerseite oder nur einer Indexplatte) in eine weitere größere Kavität bewegt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Polyester-Elastomer ohne Zwischenöffnen der Maschine und Weitertransport des Vorspritzlings aus Polyacetal in das gleiche Werkzeug einzuspritzen. Dabei sind die für die Polyester-Elastomer-Komponente vorgesehenen Werkzeughohlräume beim Einspritzen der Polyacetal-Komponente zunächst durch verschiebbare Einsätze oder Kerne verschlossen und werden erst zum Einspritzen der Polyester-Elastomer Komponente geöffnet (Schiebertchnik). Diese Verfahrensvariante ist auch zum Erzielen einer guten Haftung besonders vorteilhaft, da bereits nach kurzer Kühlzeit die Schmelze des Polyester-Elastomeren auf einen noch heißen Vorspritzling trifft.

Gegebenenfalls können im Mehrkomponentenspritzgussverfahren weitere Formteile aus Polyacetal und dem Polyester-Elastomeren gleichzeitig oder in aufeinander folgenden Schritten aufgespritzt werden.

Beim Aufspritzen des Polyester-Elastomeren ist es für eine gute Haftung vorteilhaft, die Einstellungen für die Massetemperatur möglichst hoch zu wählen. Im allgemeinen liegt die Massetemperatur des Polyester-Elastomeren im Bereich von

200 bis 300°C und wird nach oben durch seine Zersetzung begrenzt. Die Werte für die Einspritzgeschwindigkeit sowie für den Einspritz- und Nachdruck sind maschinen- und formteilabhängig und sind den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen.

Nach allen Verfahrensvarianten, mit oder ohne Entformung des Vorspritzlings wird das Werkzeug im zweiten Schritt auf eine Temperatur im Bereich von_vorzugsweise 20°C bis 140°C temperiert. Je nach Konstruktion der Teile kann es sinnvoll sein, die Werkzeugtemperatur etwas abzusenken, um somit die Entformbarkeit und die Zykluszeiten zu optimieren. Nachdem Auskühlen der Teile wird der Verbundkörper entformt. Hierbei ist es bei der Werkzeug-konstruktion wichtig, die Auswerfer an geeigneter Stelle anzubringen, um eine Belastung der Werkstoff-Verbundnaht zu minimieren. Auch eine ausreichende Entlüftung der Kavität im Nahtbereich ist bei der Werkzeugkonstruktion vorzusehen, um eine Behinderung der Verbindung zwischen den beiden Komponenten durch eingeschlossene Luft möglichst gering zu halten. Einen ähnlichen Einfluss übt auch die Art der Werkzeugwandrauigkeit aus. Für die Ausbildung einer guten Haftung ist eine glatte Oberfläche an der Stelle der Verbundnaht vorteilhaft, da dann weniger Luft in der Oberfläche eingeschlossen wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen die Komponenten unterschiedliche Härte auf. Verwendung finden die erfindungsgemäßen Verbundkörper als Verbindungselemente in Form von Fittings, Kupplungen, Rollen, Lager, als Funktionsteile mit integrierten Dicht- und/oder Dämpfungseigenschaften sowie als rutschfeste und grifffreundliche Elemente. Hierzu zählen insbesondere Gehäuse im Automobilbau wie Türschlossgehäuse, Fensterhebergehäuse oder Schiebedachdichtelemente, ferner Befestigungselemente mit integrierter Abdichtung wie Clipse mit Dichtringen oder -scheiben, Zierleisten mit integrierter Dichtlippe, Abdichtungselemente zum Ausgleich von Dehnungsfugen, Befestigungselemente mit guten Dämpfungseigenschaften, z.B. Clipse mit schwingungs- und geräuschkämpfenden Kernen, Getriebeteile wie Zahnräder mit Dämpfungselementen, Zahnradgetriebe mit integrierten flexiblen Kupplungen, rutschfeste und grifffreundliche Elemente wie Schalthebel oder -knöpfe oder

Griffflächen an Elektrogeräten oder Schreibstiften sowie Kettenglieder mit elastischer Oberfläche.

Die Haftfestigkeit zwischen der harten Polyacetal-Komponente und der weichen, thermoplastischen Polyester-Elastomer-Komponente kann mittels eines in der WO-A-99/16,605 beschriebenen Messverfahrens ermittelt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiele 1-24

Für die Spritzgießversuche wurde eine Dreikomponenten-Spritzgußmaschine mit einer Schließkraft von 2000 kN verwendet (Typ FM 175/200, Hersteller Klöckner Ferromatik, Malterdingen, BRD). Von den vorhandenen drei Schnecken wurde ein Aggregat mit einem Durchmesser von 45 mm eingesetzt. In einer halbseitig verschlossenen Kavität wurden zunächst abgewandelte ISO Zugstäbe mit einer Schulter aus Material 1 vorgespitzt. Bei den verwendeten Polyacetaltypen betrug die Massetemperatur 200°C und die Werkzeugtemperatur 80°C.

Die so gewonnenen halben Zugstäbe aus Polyacetal wurden in einem Umluftofen bei einer Temperatur T_{einleg} von 155 °C vorgewärmt und innerhalb von etwa 20 sec warm in die vollständig offene Zugstabform eingelegt. In einem zweiten Spritzgießvorgang wurde Material 2 bei unterschiedlichen Massetemperaturen T_m und Werkzeugtemperaturen T_w mit unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten v_e in die Zugstabform gespritzt. Es wurden unterschiedliche Nachdrücke p_a und Nachdruckzeiten t_{pa} verwendet.

Die so erhaltenen, aus zwei Komponenten zusammengesetzten Zugstäbe wurden im Zugversuch nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min geprüft. Aus dem Ergebnis des Zugversuches wurde die Zugfestigkeit bis zum Bruch der Stäbe an der Verbundnaht (Verbundfestigkeit) und die dazugehörige Bruchdehnung bestimmt. Für jeden Versuch wurden 10 Zugstäbe geprüft. Die für die 10 Prüfkörper erhaltenen Werte wurden gemittelt. Die Einzelheiten der Versuchsdurchführung und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Bsp. Nr.	Material 1 ¹⁻³⁾	Material 2 ⁴⁾	T _m (°C)	T _w (°C)	p _a (bar)	tpa (sec)	v _e (mm/sec)	Verbund- festigkeit (N/mm ²)	Bruch- dehnung (%)
1	C 9021	Arnitel EM 400	210	60	35	15	100	2,7	2,7
2	C 9021	Arnitel EM 400	220	60	35	15	100	3,0	3,3
3	C 9021	Arnitel EM 400	230	60	35	15	100	3,9	4,7
4	C 9021	Arnitel EM 400	240	60	35	15	100	4,2	5,5
5	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	5,2	5,6
6 ⁵⁾	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	4,8	6,3
7 ⁶⁾	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	Keine Haftung	Keine Haftung
8	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	15	150	4,7	6,5
9	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	15	50	4,3	5,8
10	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	35	30	100	4,1	5,3
11	C 9021	Arnitel EM 400	250	60	45	30	100	3,5	4,1
12	C 9021	Arnitel EM 400	250	80	35	30	100	3,4	3,8
13	C 9021	Arnitel EM 400	260	80	35	30	100	3,1	3,3
14	C 9021	Arnitel EM 400	260	60	35	15	100	4,8	7,6
15	C 9021	Arnitel EM 400	270	60	35	15	100	Keine Haftung	Keine Haftung
16	S 9064	Arnitel EM 400	210	60	35	15	100	2,3	2,2

17	S 9064	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	3,8	5,1
18 ⁶⁾	S 9064	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	Keine Haftung	Keine Haftung
19	S 9244	Arnitel EM 400	210	60	35	15	100	1,9	2,1
20	S 9244	Arnitel EM 400	220	60	35	15	100	2,0	2,0
21	S 9244	Arnitel EM 400	230	60	35	15	100	3,1	3,6
22	S 9244	Arnitel EM 400	240	60	35	15	100	3,5	4,2
23	S 9244	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	3,9	5,0
24 ⁶⁾	S 9244	Arnitel EM 400	250	60	35	15	100	Keine Haftung	Keine Haftung

¹⁾ Hostaform® C 9021: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, keine Modifizierung (Ticona GmbH)

²⁾ Hostaform® S 9064: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, Modifizierung: 20 Gew.% thermoplastisches Polyurethan (Ticona GmbH)

³⁾ Hostaform® S 9244: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, Modifizierung: 25 Gew. % MBS core-shell-Modifikator aus etwa 80 Gew.% elastischem Polybutadien-Kern und etwa 20 Gew.% MMA / Styrol Schale mit einer Partikelgröße von etwa 100 nm (Ticona GmbH)

⁴⁾ Arnitel® EM 400: Thermoplastisches Polyetherester-Elastomer bestehend aus Polytetramethylenoxid und Polybutylenterephthalat (DSM)

⁵⁾ $T_{\text{einleg}} = 100^{\circ}\text{C}$

6) $T_{\text{einleg}} = 23^{\circ}\text{C}$

Patentansprüche

1. Verbundkörper enthaltend Polyacetal und mindestens ein thermoplastisches Polyester-Elastomeres gebildet durch ein Polyacetal-Formteil, das teilweise oder vollständig mit dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren direkt angeformt sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal und das thermoplastische Polyester-Elastomere adhäsiv oder cohäsiv miteinander durch Spritzen des thermoplastischen Polyester-Elastomeren auf das Polyacetal-Formteil verbunden sind und dass die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt.
2. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und dem thermoplastischen Polyester-Elastomeren mindestens $1,0 \text{ N/mm}^2$ beträgt.
3. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyacetal ein Polyoxymethylen-Copolymer verwendet wird.
4. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal-Formteil und/oder das Polyester-Elastomer-Formteil Zusatzstoffe aufweist, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Nukleierungsmitteln, Schlagzähmodifikatoren, Entformungsmitteln, Gleitmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Pigmenten, Ruß, Licht- und Flammenschutzmitteln, Antistatika, Weichmachern oder optischen Aufhellern.
5. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyester-Elastomer eine Härte im Bereich von Shore A 65 bis Shore D 75 aufweist.

6. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastisches Polyester-Elastomer ein thermoplastisches Polyetherester-Elastomer verwendet wird.
7. Verbundkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyetherester-Elastomer ein Polyetherester ist, der Polybutylenterephthalat als steifes Segment und Polytetramethylenoxid als flexibles Segment aufweist.
8. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal-Formteil ganz oder teilweise mit thermoplastischem Polyester-Elastomer beschichtet ist.
9. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an das Polyacetal-Formteil mindestens ein weiteres Formteil aus thermoplastischem Polyester-Elastomer angeformt ist.
10. Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein weiteres Formteil aus thermoplastischem Polyester-Elastomer durch Mehrkomponentenspritzgussverfahren aneinander angeformt werden, wobei das Polyester-Elastomer auf das Polyacetal-Formteil aufgespritzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyacetal-Formkörper vor dem Anspritzen des thermoplastischen Polyester-Elastomeren auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis knapp unter seinen Schmelzpunkt vorgewärmt wird, das thermoplastische Polyester-Elastomer beim Anspritzen an den Polyacetal-Formkörper eine Massetemperatur von 200 bis 300°C aufweist und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyacetal-Formkörper vor dem Anspritzen des thermoplastischen Polyester-Elastomeren

auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C vorgewärmt wird, das thermoplastische Polyester-Elastomer beim Anspritzen an den Polyacetal-Formkörper eine Massetemperatur von 220 bis 260°C aufweist und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 30 bis 80°C temperiert ist.

13. Verwendung des Verbundkörpers nach Anspruch 1 als Verbindungs-element, als Funktionsteil mit integrierten Dicht- und/oder Dämpfungs-eigenschaften sowie als rutschfestes und grifffreundliches Element.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C45/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B32B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 837 097 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L.P) 22 April 1998 (1998-04-22)	1-10
Y	page 2, line 7 -page 3, line 13 page 6 page 8, line 35 - line 57; table 2 ---	11-13
X	EP 1 118 458 A (DAICEL-DEGUSSA LTD; DAICEL-HUELS, LTD) 25 July 2001 (2001-07-25)	1-10
Y	paragraphs '0002!-'0008!, '0018!, '0028!-'0031!; figure 1 ---	11-13
X	DE 100 17 486 A1 (BASF AG) 11 October 2001 (2001-10-11) paragraphs '0012!, '0017!, '0018!, '0027!, '0034! ---	1-3, 5-8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2005

Date of mailing of the international search report

26/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kopp, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014562

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 044 963 A (LERCH ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) claims 1-13 ----	1,10
X	US 6 312 824 B1 (PHILIPPOZ JEAN-MICHEL ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) column 3, line 3 - line 23 column 4, line 66 -column 5, line 56 ----	1-3,5-7
Y	US 6 296 797 B1 (ZIEGLER URSULA ET AL) 2 October 2001 (2001-10-02) claim 4 ----	12,13
Y	DE 198 45 235 A1 (TICONA GMBH) 11 May 2000 (2000-05-11) column 3, line 35 - line 43 ----	11-13
T	ANONYMOUS: "Armitel" DSM ENGINEERING PLASTICS, 'Online! XP002323834 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.dsm.com/en_US/downloads/de p/Arnitel_brochure_02.pdf> 'retrieved on 2005-04-08! page 23 -page 31 -----	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014562

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0837097	A	22-04-1998	EP 0837097 A1	22-04-1998
			DE 69603734 D1	16-09-1999
			DE 69603734 T2	27-04-2000
			ES 2136927 T3	01-12-1999
			JP 10130362 A	19-05-1998
			US 5852118 A	22-12-1998
EP 1118458	A	25-07-2001	JP 2001001451 A	09-01-2001
			EP 1118458 A1	25-07-2001
			US 6517949 B1	11-02-2003
			CN 1128714 C	26-11-2003
			WO 0078542 A1	28-12-2000
DE 10017486	A1	11-10-2001	AU 5624901 A	23-10-2001
			WO 0176854 A1	18-10-2001
US 6044963	A	04-04-2000	CH 692572 A5	15-08-2002
			AT 240196 T	15-05-2003
			DE 59710069 D1	18-06-2003
			EP 0818294 A1	14-01-1998
			JP 10169640 A	23-06-1998
			US 2002132713 A1	19-09-2002
			US 6426028 B1	30-07-2002
US 6312824	B1	06-11-2001	CA 2378818 A1	08-03-2001
			DE 60018080 D1	17-03-2005
			EP 1208158 A1	29-05-2002
			JP 2003508574 T	04-03-2003
			WO 0116232 A1	08-03-2001
US 6296797	B1	02-10-2001	DE 19743134 A1	01-04-1999
			DE 59812340 D1	05-01-2005
			WO 9916605 A1	08-04-1999
			EP 1019235 A1	19-07-2000
			JP 2001518403 T	16-10-2001
			TW 386935 B	11-04-2000
DE 19845235	A1	11-05-2000	AT 217258 T	15-05-2002
			DE 59901422 D1	13-06-2002
			DK 1128955 T3	19-08-2002
			WO 0020204 A1	13-04-2000
			EP 1216821 A1	26-06-2002
			EP 1128955 A1	05-09-2001
			ES 2177330 T3	01-12-2002
			JP 2002526287 T	20-08-2002
			PL 346935 A1	11-03-2002
			PT 1128955 T	31-10-2002
			RU 2217318 C2	27-11-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014562

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C45/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29C B32B C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 837 097 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L.P.) 22. April 1998 (1998-04-22)	1-10
Y	Seite 2, Zeile 7 - Seite 3, Zeile 13 Seite 6 Seite 8, Zeile 35 - Zeile 57; Tabelle 2	11-13
X	EP 1 118 458 A (DAICEL-DEGUSSA LTD; DAICEL-HUELS, LTD) 25. Juli 2001 (2001-07-25)	1-10
Y	Absätze '0002!-'0008!', '0018!', '0028!-'0031!; Abbildung 1	11-13
X	DE 100 17 486 A1 (BASF AG) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Absätze '0012!', '0017!', '0018!', '0027!', '0034!	1-3, 5-8
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

26/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kopp, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014562

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 044 963 A (LERCH ET AL) 4. April 2000 (2000-04-04) Ansprüche 1-13 -----	1,10
X	US 6 312 824 B1 (PHILIPPOZ JEAN-MICHEL ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 23 Spalte 4, Zeile 66 -Spalte 5, Zeile 56 -----	1-3,5-7
Y	US 6 296 797 B1 (ZIEGLER URSULA ET AL) 2. Oktober 2001 (2001-10-02) Anspruch 4 -----	12,13
Y	DE 198 45 235 A1 (TICONA GMBH) 11. Mai 2000 (2000-05-11) Spalte 3, Zeile 35 - Zeile 43 -----	11-13
T	ANONYMOUS: "Armitel" DSM ENGINEERING PLASTICS, 'Online! XP002323834 Gefunden im Internet: <URL:http://www.dsm.com/en_US/downloads/de p/Arnitel_brochure_02.pdf> 'gefunden am 2005-04-08! Seite 23 -Seite 31 -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014562

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0837097 A	22-04-1998	EP 0837097 A1	22-04-1998
		DE 69603734 D1	16-09-1999
		DE 69603734 T2	27-04-2000
		ES 2136927 T3	01-12-1999
		JP 10130362 A	19-05-1998
		US 5852118 A	22-12-1998
EP 1118458 A	25-07-2001	JP 2001001451 A	09-01-2001
		EP 1118458 A1	25-07-2001
		US 6517949 B1	11-02-2003
		CN 1128714 C	26-11-2003
		WO 0078542 A1	28-12-2000
DE 10017486 A1	11-10-2001	AU 5624901 A	23-10-2001
		WO 0176854 A1	18-10-2001
US 6044963 A	04-04-2000	CH 692572 A5	15-08-2002
		AT 240196 T	15-05-2003
		DE 59710069 D1	18-06-2003
		EP 0818294 A1	14-01-1998
		JP 10169640 A	23-06-1998
		US 2002132713 A1	19-09-2002
		US 6426028 B1	30-07-2002
US 6312824 B1	06-11-2001	CA 2378818 A1	08-03-2001
		DE 60018080 D1	17-03-2005
		EP 1208158 A1	29-05-2002
		JP 2003508574 T	04-03-2003
		WO 0116232 A1	08-03-2001
US 6296797 B1	02-10-2001	DE 19743134 A1	01-04-1999
		DE 59812340 D1	05-01-2005
		WO 9916605 A1	08-04-1999
		EP 1019235 A1	19-07-2000
		JP 2001518403 T	16-10-2001
		TW 386935 B	11-04-2000
DE 19845235 A1	11-05-2000	AT 217258 T	15-05-2002
		DE 59901422 D1	13-06-2002
		DK 1128955 T3	19-08-2002
		WO 0020204 A1	13-04-2000
		EP 1216821 A1	26-06-2002
		EP 1128955 A1	05-09-2001
		ES 2177330 T3	01-12-2002
		JP 2002526287 T	20-08-2002
		PL 346935 A1	11-03-2002
		PT 1128955 T	31-10-2002
		RU 2217318 C2	27-11-2003